

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62080961 A**(43) Date of publication of application: **14.04.87**

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(21) Application number: **60216103**(22) Date of filing: **01.10.85**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **YANAGIHARA NOBUYUKI
KAWANO HIROSHI
IKOMA MUNEHISA
MORIWAKI YOSHIO**(54) **ALKALINE STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase discharge capacity and cycle life by using a negative electrode comprising a specified five elements system hydrogen occlusion alloy or hydride, a positive electrode, a separator, and alkaline electrode.

CONSTITUTION: A negative electrode consists of a five elements system hydrogen occlusion alloy or hydride indicated in the formula of $\text{LnNi}_x\text{Mn}_y(\text{M}'_a\text{M}''_b)_z$ [where, Ln shows Mn (mischmetal) alone or a mixture of Mn and La,

La in Ln is 25~70wt%, $3.5 < x \leq 4.3$, $0.2 \leq y \leq 0.8$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $4.3 < x+y+z < 5.5$, M' is one of Fe, Cr, and Cu, M'' is Al or Si, $0.2 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq b \leq 0.4$]. Mm is comprised of 25~35wt% La, 40~50wt% Ce, 5~15wt% Nd, 2~10wt% Pr, 1~5wt% other rare earth metal, and 0.1~10wt% other metal. Thereby, a storage battery having large high-temperature capacity, good high-temperature charge-discharge cycle life, and high safety can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-80961

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月14日

H 01 M 4/38

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ蓄電池

⑮ 特 願 昭60-216103

⑯ 出 願 昭60(1985)10月1日

⑰ 発 明 者	柳 原	伸 行	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	川 野	博 志	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	生 駒	宗 久	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	森 脇	良 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 出 願 人	松下電器産業株式会社			門真市大字門真1006番地
⑲ 代 理 人	弁理士 星野 恒 司			

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池

2. 特許請求の範囲

(1) 式 $LnNi_xMn_y(M'_a \cdot M''_b)_z$ [但し、Ln は Mn (ミッシュメタル) 単独または Mn と La の混合物、Ln 中の La は 25 ~ 70 重量%, $3.5 < X \leq 4.3$, $0.2 \leq Y \leq 0.8$, $0.5 \leq Z \leq 1.5$, $4.3 < X + Y + Z < 5.5$, $M' = Fe, Cr, Cu$, $M'' = Al, Si$ 各々 1 種選択し $0.2 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq b \leq 0.4$] で表わされる 5 元系の水素吸蔵合金又は水素化合物からなる負極、正極、セパレータ及びアルカリ電解液を有するアルカリ蓄電池。

(2) 前記式において、Mn (ミッシュメタル) の組成として、La : 25 ~ 35 重量%, Ce : 40 ~ 50 重量%, Nd : 5 ~ 15 重量%, Pr : 2 ~ 10 重量%, その他の希土類金属 1 ~ 5 重量%, その他金属 0.1 ~ 10 重量% からなる水素吸蔵合金を負極とする特許請求の範囲第(1)項記載のアルカリ蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気化学的に水素を吸蔵、放出する水素吸蔵合金を負極に用いた密閉形アルカリ蓄電池に関する。

(従来の技術)

二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池が最も広く知られているが、これらの蓄電池は負極中に固形状の活物質を含むために、重量または容量の単位当りエネルギー貯蔵容量が比較的少ない。このエネルギー貯蔵容量を向上させるため、水素吸蔵合金を負極とし、正極には例えばニッケル酸化物を用いた蓄電池が提案されている (U.S.P. 3,874,928)。この電池系はニッケル-カドミウム蓄電池より高容量が可能で低公害の蓄電池として期待されている。

従来技術の代表例として $LaNi_5$ 合金を負極として用いた電池は、サイクル寿命が短いという問題がある。その上、合金の主要構成金属である La (ランタン) が高価であるため、電極自体のコ

ストも当然高くなる。そこで、この LaNi_5 合金負極を改良し、低コスト化を図った電極組成が提案されている(特開昭51-13934号)。

即ち、La の 1 部又は全部を Mm (ミッシュメタル：希土類金属の混合物) で置換した LaNi_5 、 LaCo_5 系を用いた電池である。

(発明が解決しようとする問題点)

上記合金系を負極に用いた密閉形蓄電池では過充電サイクルと共に蓄電内圧の上昇が見られ、放電容量も小さくなり、サイクル寿命も短いなどの問題点があり、実用的な電池とは云えない。とくに、高温時での特性(容量、ライフなど)にまだ多くの技術課題を持っている。

また、Ni の一部を Al, Si 金属で置換した $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Si}_{0.3}$ などの電極も試験されているが性能、コスト面において改善すべき点を有しており、実用的な電池とは云えない。

本発明は上記問題点に鑑み、比較的安価な材料を用いて負極を構成し、高温時(45℃)における放電容量が大きく、サイクル寿命が長く、しか

されている Mm (総称ミッシュメタル) を用いて、合金材料の低コスト化を図ることが出来るが Mm を用いると La と比較して水素解離圧力が大きく上昇する。例えば、20℃における水素解離圧力は LaNi_5 で約 1.5 気圧、 MmNi_5 になると約 15 気圧になる。したがって、蓄電池用負極に MmNi_5 を用いると水素解離圧力が高過ぎるため、充電が困難である上に、密閉形蓄電池になると電池内圧が高くなる。そこで、この Ni (ニッケル) の部分に Mn (マンガン)、 M' (Fe, Cr, Cu)、 M'' (Al, Si) を置換体として、最適量を加え、各添加金属の機能を十分発揮するような均質な金属間化合物を作ることにより、希土類 2~3 元素よりは耐食性を強め、水素解離圧力を下げる働きと水素の貯蔵能力を高める機能を有し、とくに高温容量、サイクル寿命の伸長が可能となる。

(実施例)

市販の Mm (ミッシュメタル)、Ni (ニッケル)、Mn (マンガン)、 M' として Fe (鉄)、Cr (クロム)、Cu (銅) の各 1 種、 M'' として Al (アルミニウム)、

も過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉形アルカリ蓄電池を得ることにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、負極、正極、セパレータ及びアルカリ電解液を有するアルカリ蓄電池において、負極が式 $\text{LaNi}_x\text{Mn}_y(M'_a \cdot M''_b)$ (但し、Ln は Mm (ミッシュメタル) 単独または Mm と La の混合物、Ln 中の La は 25~70 重量%、 $3.5 < x \leq 4.3$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.8$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $4.3 < x+y+z \leq 5.5$ 、 $M' = \text{Fe, Cr, Cu}$ 、 $M'' = \text{Al, Si}$ 、各々 1 種選択し $0.2 \leq a \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.4$) で表わせる 5 元素の水素吸蔵合金又は水素化合物からなることを特徴とする。

ここで、Mm の組成として La : 25~35 重量%、Ce : 40~50 重量%、Nd : 5~15 重量%、Pr : 2~10 重量%、その他の希土類金属 1~5 重量%、その他金属 0.1~10 重量%であることが望ましい。

(作用)

La (ランタン) は高価であるために安価に市販

Si (珪素) の各 1 種からなる各種試料を所望する組成比に秤量、混合し、アーク溶解法により加熱溶解させた。

ここで云う Mm (ミッシュメタル) は一般に市販されている希土類金属の混合物であり、組成としては、La (ランタン) : 25~35 重量%、Ce (セリウム) : 40~50 重量%、Nd (ネオジム) : 5~15 重量%、その他希土類金属と他金属 : 1~5 重量%である。

また、Mm 単独の他に、La を一部加えた合金も試作した。比較のために、 LaNi_5 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金を用いた。

これらの合金を粗粉碎後、ボールミルなどで 38 μm 以下の微粉末とした後、P・V・A (ポリビニルアルコール) 樹脂溶液(約 1 重量%)と混合し、このペースト状合金をパンチングメタル(穴開き板)を介して両面に塗布し、加圧乾燥後、リードを取付け電極とした。実施例で用いた電極の合金組成を表に示す。各合金(又は水素化合物でもよい) 15 g を用いて負極とし、公知の焼結形ニッケル

正極をセパレータを介して単2形の密閉形アルカリ蓄電池(公称容量1.8Ab)を構成した。なお、正極律則になるように、正極容量より負極容量を大きくした。これらの電池を0.2C(360mA)で7時間充電し、0.2C(360mA)で放電する充放電を繰り返し、サイクル寿命と45℃における容量を20℃の容量比率を調べた。サイクル寿命試験の温度はすべて45℃とした。また、充・放電サイクル寿命と合わせて、電池封口板からの漏液現象も調べた。その結果を次表に示す。従来型電池と組成範囲外の電池を底1～底7に示す。本発明型電池の1実施例を底8～底14に示す。

表 各種合金負極の特性

底	合金組成	X	Y	a	b	Z	45℃サイクル寿命 (サイクル)	45℃/20℃ 容量比率 (%)
1	LaNi ₅	5	—	—	—	—	30	—
2	LaNi _{4.7} Al _{0.3}	4.7	—	—	0.3	1.0	60	20
3	MmNi _{4.7} Al _{0.3}	4.7	—	—	0.3	1.0	20*	—
4	MmNi _{2.9} Mn _{0.1} (Fe·Al) ₂	2.9	0.1	0.6	0.4	2.0	80	60
5	MmNi _{4.5} Mn _{0.2} (Cu·Si) _{0.3}	4.5	0.2	0.6	0.4	0.3	30*	—
6	MmNi _{4.2} Mn _{1.0} (Cr·Al) _{0.5}	4.2	1.0	0.6	0.4	0.5	40*	—
7	MmNi ₂ Mn _{0.3} (Fe·Si) _{2.5}	2.0	0.5	0.6	0.4	2.5	50	65
8	MmNi _{3.8} Mn _{0.3} (Cu·Al) _{0.9}	3.8	0.3	0.6	0.4	0.9	180 以上	70
9	LaNi ₄ Mn _{0.3} (Cu·Al) _{0.7}	4.0	0.3	0.6	0.4	0.7	—	—
10	MmNi ₄ Mn _{0.5} (Fe·Si) _{0.6}	4.0	0.5	0.6	0.4	0.6	—	68
11	LaNi _{4.3} Mn _{0.4} (Fe·Si) _{0.5}	4.3	0.4	0.6	0.4	0.5	—	68
12	MmNi _{3.8} Mn _{0.3} (Cr·Al) _{0.9}	3.8	0.3	0.6	0.4	0.9	—	72
13	MmNi ₄ Mn _{0.4} (Cu·Si) _{1.0}	4.0	0.4	0.6	0.4	1.0	—	73
14	LaNi _{3.8} Mn _{0.5} (Cu·Al) _{1.0}	3.8	0.5	0.8	0.2	1.0	—	72

La = Mn_{0.7}La_{0.3} * : 漏液現象

電池 α 1は充・放電サイクル数と共に容量低下がありサイクル寿命が短い。電池 α 2は α 1よりはサイクル寿命は向上するが、同様に容量低下をおこす。しかも電池内圧も上昇傾向にあり、高温保持率(20℃時の容量に対する45℃時の容量比率)も低い。電池 α 3は過充電時の電池内圧上昇が大きく、漏液現象が見られる。電池 α 4はXの値が小さく、Yの値も小さい。したがってZの値が大きくなるので、放電容量が小さくなつてサイクル寿命が短くなる(80サイクル程度)。高温容量比率はある程度改善されるが放電容量が小さい時の割合であつて実用的でない。電池 α 7も同様な現象を示し、 α 1よりはさらに放電容量が小さい。電池 α 5はXの値が大き過ぎて、水素解離圧力が高く、電池内でのガス吸収が円滑に進行せず、過充電時に漏液現象が見られる。電池 α 6は(X+Y+Z)の値が5.7と大きく、均質な金属間化合物を形成しにくく、放電容量も小さく、過充電時に漏液現象も見られる。

これらの電池に対して本発明による電池 α 8～

M'のZの値を最適な範囲に選定することにより、最適な電池設計が可能となる。

さらに詳細に述べると、Xの値が3.5より小さくなると水素貯蔵量が著しく減少し、単位容積当りの放電容量が減少し、容量の高い電池が出来ない。一方、Xの値が4.3以上になると容量は大きくなるが、水素解離圧力が高くなり、過充電時に電池内圧力の上昇をとめない漏液現象をおこす。したがって、容量、安全性の観点から実用的でない。最適な範囲は $3.5 < X \leq 4.3$ と云うことになる。Yの値が小さいと高温容量の改善に効果がなく、0.8以上になると均質な溶解が出来なく、正極に悪いえいきょうを及ぼすので $0.2 \leq Y \leq 0.8$ が最適な範囲である。

M'としてFe, Cr, Cuは水素解離圧力を下げる効果はないが、電池内圧力の抑制に効果がある。 α の値はZの値と関連し、少ないと効果がなく、0.7以上になるとNi量との関連から電極の膨張などをおこし、電池内部抵抗を高くする傾向にある。

α 14は、充・放電サイクルも従来の電池と比較して3～9倍以上向上している。また放電容量の低下もなく、漏液現象も見られない。高温容量比率も従来電池と比べて約3.5倍程向上している。本実施例では($\alpha + b$) = 1.0の割合で配合した場合について行なったが、この比率を変えることも出来る。

Mm単独ではNi量が少なくする方が望ましく、Laの量が多くなるとNi量を多くする方が好ましく、他の添加金属との配合組成によって最適組成を決定する。Laが多くなり過ぎると高価となるばかりでなくサイクル寿命も短くなる。Ni量が多い程、Xの値が大きい程、放電容量が大きくなるが、水素解離圧力が高くなって密閉形電池を構成した場合、電池内圧力の上昇がおこり安全性の上からも問題となる。したがって、Xの値で放電容量を確保し、Yの値で高温容量を改善し、Zの値でサイクル寿命、電池内圧力上昇抑制などの改善につながっている。よって、必要に応じて、Mm単独、又はLa添加したり、Xの値、Yの値、M'、

M'としてAl, Siは耐食性の観点からサイクル寿命の伸長の他に、水素解離圧力を大幅に下げる効果が大きい。したがって、高温サイクル寿命の改善に大きく働く。しかし、0.4以上になると均質な溶解性と水素解離圧力の平坦性(放電電位に關係する)を悪くする。よって、 $0.2 \leq \alpha \leq 0.7$, $0.1 \leq b \leq 0.4$ しかもZの値は $0.5 \leq Z \leq 1.5$ が最適である。云いかえれば、 M_1 は $0.1 \leq M_1 \leq 1.05$, M_2 は $0.05 \leq M_2 \leq 0.6$ と云うことになる。また $4.3 < X + Y + Z < 5.5$ の範囲内が均質な金属は化合物を作るために特性を保持することができる。

これらの合金を構成する各金属が各々相乗効果を発揮して実用電池に必要な特性を有することになる。

Mmは一般に購入しやすい希土類金属の混合物であり、これはモナザイトに天然比のまま存在しているCe, La, Ndやその他の軽希土の混合体の粗塩化物を通常電解法で還元した金属を指している。したがって安価に購入できるMmを用いるとコストメリットが大きくなる。Mmを用いるために、Mn,

M', M'' などの金属を用いないと実用的な電池は出来ない。また、La 中の La の量は 25 ~ 70 重量%が特性保持のために必要である。

本実施例では合金を用いたが水素化物として用いても同じ効果が期待できる。La 中に希土類以外の金属が混入しているが、他の金属が不純物程度(数重量%)を混合してもよい。

(発明の効果)

以上の様に、本発明によれば高温容量が大きく、しかも高温時の充放電サイクル寿命に優れ、過充電による電池内ガス圧力の上昇が抑制され、安全性の高い実用的なアルカリ蓄電池が得られる。

特許出願人 松下電器産業株式会社

代理人 星 野 恒 司



平成 4. 6. 29 発行

手続補正書(自発)

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 4. 6. 29 発行

昭和 60 年特許願第 216103 号(特開昭
62-80961 号, 昭和 62 年 4 月 14 日
発行 公開特許公報 62-810 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 7 (1)

平成 4 年 3 月 2 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

Int. Cl. '5	識別 記号	庁内整理番号
H01M 4/38		8222-4K

- 1 事件の表示 特願昭 60-216103号
- 2 発明の名称 アルカリ蓄電池
- 3 補正をする者
事件との関係 特許
出願人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 谷 井 昭 雄
- 4 代 理 人
住 所 東京都港区西新橋3丁目3番3号。
ベリカンビル6階
氏 名 (6308) 弁理士 武 田 元 敏
電話 03 (3431) 8111 番 (代表)
- 5 補正により増加する発明の数 0
- 6 補正の対象 明細書の特許請求の範囲、発明の詳細な説明
の各欄
- 7 補正の内容



- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- (2) 明細書第4頁第11~12行の「5元系の」を
「5種の金属からなる」に訂正する。
- (3) 同第5頁第13行の「希土類2~3元系より
は」を「希土類2~3種の金属よりなる合金より
は」に訂正する。
- (4) 同第6頁第9行の「5重量%である。」を
「5重量%である合金を用いた。」に訂正する。
- (5) 同第10頁第7行の「も出来る。」を次のよ
うに訂正する。
「も出来る。そしてさらに最適な条件を求めるこ
とが可能である。 $0.2 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq b \leq 0.4$ か
ら、 $a + b = 0.3 \sim 1.1$ の範囲内であればサイクル
寿命に優れた電池を得ることが出来る。また、合
金の中では、 $(0.3 \sim 1.1)$ において $0.5 \sim 1.5$ の構成
比を乗ずると最小値 $0.15 \sim$ 最大値 1.65 の範囲内の
 $(a + b)$ を選択することが望ましい。」

以 上

特許請求の範囲を記載した書面

特許請求の範囲

(1) 式 $L_n N_i x M_n y (M' a \cdot M'' b)_z$ [但し、 L_n
はMm(ミッシュメタル)単独またはMmとLaの混
合物、 L_n 中のLaは25~70重量%、 $3.5 < X \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq Y \leq 0.8$ 、 $0.5 \leq Z \leq 1.5$ 、 $4.3 < X + Y + Z$
 < 5.5 、 $M' = Fe, Cr, Cu$ 、 $M'' = Al, Si$ 各
々1種選択し、 $0.2 \leq a \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.4$] で
表わされる5種の金属からなる水素吸蔵合金又は
水素化物からなる負極、正極、セパレータ及びア
ルカリ電解液を有するアルカリ蓄電池。

(2) 前記式において、Mm(ミッシュメタル)の
組成として、La: 25~35重量%、Ce: 40~50重
量%、Nd: 5~15重量%、Pr: 2~10重量%、
その他希土類金属1~5重量%、その他金属0.1
~10重量%からなる水素吸蔵合金を負極とする特
許請求の範囲第(1)項記載のアルカリ蓄電池。